POLYETHYLENE OXIDE-POLYSILOXANE POLYMER

Publication number: JP1182325
Publication date: 1989-07-20

Inventor:

HONDA KENJI; FUJITA MAKOTO; OGAKI KATSUHIKO

Applicant:

SAGAMI CHEM RES

Classification:

- International: C08G77/46; C08G65/00; C08G77/42; H01B1/06;

H01M6/18; C08G65/00; C08G77/00; H01B1/06; H01M6/18; (IPC1-7): C08G65/00; C08G77/46

- European:

Application number: JP19880004991 19880114 Priority number(s): JP19880004991 19880114

Report a data error here

Abstract of JP1182325

PURPOSE:To obtain the chemically stable title polymer having self-supportable film-forming ability and suitable for a solid electrolyte for electrochemical element, by reacting a specific oligoethylene oxide derivative with a specific metal-containing compound. CONSTITUTION: 1 mol oligoethylene oxide derivative (preferably oligoethylene glycolbis[3-(diethoxymethylsilyl)propyl] ether, etc.} expressed by formula I (R1 is alkyl, etc.; R2 is alkoxy; R3 is alkyl, etc.; n is 2-50) is reacted with a metal-containing compound (preferably tetraethoxysilane, etc.) expressed by formula II (R6 is alkyl, etc.; R7 is H, alkyl, etc.; M is Si or Ti; m is 0-2), preferably of 0.1-1 mol, preferably in the presence of an acid or basic catalyst and water at ambient temperature -60 deg C to provide the aimed polymer.

(R1), R'SI(CH1), (OCH1CH1), OR2

(B 1) M (O R 1)

n

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩日本国特許庁(JP)。 ①特許出願公開

◎ 公開特許公報(A)

C 08 G 77/46 65/00

NUK 6609-41

英国联动物教育自然 地

❷発明の名称 ポリエチレンオキシド・ポリシロキサン重合体

②特 願 昭63-4991

❷出 願 昭63(1988)1月14日

田。章治

神奈川県相模原市南台1-9-2

@発 明

神奈川県相模原市南台1-9-1 神奈川県相模原市西大沼5-3-6

砂発 明

克 彦 財団法人相模中央化学

東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

研究所

生理解的學家語彙的概念是關于一門。至於

30代 理。人 ,并理士《小田島》、平古《 外1名 文章》、《《文章》、《音音》、《音音》、《

(1) 数字(1) 中國 4 [1] 中国大学 [1] 建油 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1] 4 [1 · 接种的激素与表现运动和协会支持。

"公务的证据是其外的特别的特别的自己是是是

表わし:Mはケイ素原子またはチタン原子を

まった。ボリエチレンオキシドニボリシロキザン点。。。

で示される合金は化合物と反応させることにより

得られるポリエチレンオキシドーポリシロキサン

THE TEACHER THE THE TEACHER THE

2. 特許請求の範囲

· 海海區**車會体**。2000年在最初的中央中,1984年2月26日

其。1. 14—1**00大** 新加州各州中央中央省

3、発明の詳細な説明。

(R!) R Si(CHi);(OOH, CHi) OR (b) (b) (度業上の利用分野)

年度を企って中で記せると50の重要を表わし、R. は、 一本発明はポリエチレンオキシドニポリシロギザ

アルキル基、アリール基またはアルコキシ基

ン重合体に関し、更に詳しくは、一般式の

を表わし、R.はアルコキシ蓋を表わし、R.

(R'), R'S;(CH,),(OCH,CH,),OR* (1)

REの基を表わしてことでRAはアルキル基、

アルキル基、アリール基またはアルコキシ基

アリール基本たはアルコキン芸を表わし、

を扱わし、R はアルコキシ基を扱わし:R *

で示されるオルゴエデレンオキシド的媒体を一度。RPの基を表わし、ここでRPはブルキル基

R R はアルコキシ蓋を表わす。

はアルキル基または式っ(C.H.i).Si(R').

アリール基またはアルコキシ蓋を表わし、

(R*)。M (OR*)。-- (水(I)) R はアルコキシ基を表わす。

式中。mit 0 参りまたは 2 を扱わし、R は で示されるオリゴエチレンオキシド精算体を

アルギル基はたはアリール基を表わし:R!

は水素原子、アルキル基またはアリール基を (R.*)。M.((O.R.*))。... (I)

アルキル基またはアリール基を表わし、R は水素原子、アルキル基またはアリール苔を 表わし、Mはケイ素原子またはチタン原子を 表わす。

で示される合金属化合物と反応させることにより 得られるポリエチレンオキシドーポリシロギサン 重合体(以下、これをPBOSと略称する)に関

> 本発明のPEOSは、支持塩となる電解質を溶 解させることにより、たとえばエレクトロクロミ ク素子(ECD) あるいは2次電池などの電気化 学素子用の固体電解質として有用である。 [従来技術]

従来、固体電解質としてはa-Aglのような 無機協品が知られているが、加工性等の点で問題。 がある。近年、ポリエチレンオキシド鏡を主骨格 とする高分子固体電解質が開発され、実用化され つつある。なかでも、ポリシロキサンーポリエチ レンオキシド複合系固体電解質は、シロキサン鎖

8(1986) 砂照] 帯が知られている。しかし ながら、これらの固体電解質は、自立性膜になり にくく、電気化学素子構築には不利である。また、 上記(1)~(117)の固体電解質は加水分解を 受けやすいS1-0-C結合を含むため、化学的 に不安定である。さらに上記(iv)の固体電解質 は、合成の散触媒として用いる斑移金属錯体の除。 去が困難なためエレクトロクロミッグ(BC)材 科としては不向きである。 東京学学学学 カルマ Rist アルコキシ書を扱わす。

【発明が解放しようとする問題点】

的に安定でかつ卍C材料として有用な新規ポリシ ロキサンーポリエチレンオキシド系固体電解質を 工業的に合成する方法について観慮検討を重ねた 結果、今回、前記のPEOSが所望の固体電解質 として極めて有用であることを見出し、本発明を **宛成するに至った。**

[問題点を解決するための手段]

本発明により提供されるPBOSは、下記式

式中、加は0%1または2を表わし、R は 無能位の性質によりガラス転移点(T 8)が低くこ - 反に高いイオン伝導度を示すことが明らかになっ てきた。従来、このようなポリシロキサンーポリ エチレンオネシド系固体電解質としては、(1) ジメチルジクロロシランとボリエチレングリコー ルとを紹合させ得られる高分子化合物【J. Polys Sci., Polys Lett. Ed., 22. 659(1984)参照];(ii)ポリメチルシ ロキサンにポリエチレングリコールモノメチル エーテルをグラフトさせ得られる高分子化合物 [Polym. Commun., 27, 98 (1986) Macaronol. Chem., Rapid Commun., 7. 1.15(1986) 参照】; (iii) テトラエト キシシランとポリエチレングリコールとを紹合さ せ得られる高分子化合物[J. Non-Crystal Solids, 82, 210(1986)参照];(iv) ポリメチルシロキサンにポリエチレングリコール 類のモノアリルエーテル、モノメタクリラート、 ジメタクリラート等を反応させ得られる高分子化 会物 [Polymer Prepr., Japan, 35, 77

> $(R^{4})_{1}R^{3}Si(CH_{1})_{2}(OCH_{1}CH_{1})_{1}OR^{3}$ (1) 式中、 nは2~50、がましくは2~30、 さらに好ましくは5~20の整数を表わし、 RIはアルキル基、アリール基またはアルコ キン為を表わし、R.はアルコキシ基を表わ し、R。はアルギル基または式一(CH・) SI (R*)、R*の基を表わし、ここでR・はアル キル基、アリール基またはアルコキシ基を表

で示されるオリゴエチレンオキンド競響体と下記

式中、mは0、1または2を表わし:R*は アルギル基またはアリール基を表わし:R! は水素原子、アルキル基またはアリール基を 表わし、Mはケイ素原子またはチタン原子を 16 / 表わす Ang A Ang A March

で示される合金異化合物との反応により得られる ポリエチレンオキシドーポリシロキサン誘導体で ある

さらに「アリール基」は単環式及び多限式のい ずれのタイプのものであってもよく、例えば、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基等が包含される。

しかして、上記式(1)のオリゴエチレンオキ シド誘導体の具体例としては、オリゴエチレング リコールピス[3-(ジエトキシスチルシリル) プロビル]エーテル(n=2~50)、オリゴエ

6 0 で間の温度で行なうことができる。その際の 式 (|) のオリゴエチレンオキシド誘導体と式 (| |) の含金属化合物との使用割合は特に制限は なく、反応生成物である PEOSに望まれる特性 等に応じで広範にわたり変えることができるが、 一般的には、式 (|) のオリゴエチレンオキシド 誘導体 1 モル当り式 (| |) の含金属化合物を0.01 ~1 0 モル、好ましくは 0 . 1 ~1 モルの割合で 使用するのが好都合である。

上記式(1)のオリゴエチレンオキシド房準体と式(1)の含金属化合物との反応は、通常、酸素、化塩塩素性の存在下反応を行うのが好ましいが安全として、例えば、塩酸、硫酸等、シリフルオロ酸、パラトルエンスルルリウルオウム、水酸化ナトラステルアンモニウ酸化カリウム、水酸化デトラステン等のアミン類なの水酸化物できる。これら酸塩の使用量は特に飼的はなくいわゆる酸塩量で十分である。

また、上配の反応は水の共存下に実施される。

チレングリコールビス[3-(ジストキシフェニルシリル) アロビル] エーテル(n=2~50).
オリゴエチレングリコールビス[3-(メトキシンス ナルシリル) アロビル] エーテル(n=2~50)、オリゴエチレングリコールビス[3-(トリエトキシシリル) アロビル] エーテル(n=2~50) 帯を挙げることができる。

また、上記式(I)の含金属化合物としては、 例えば、テトラエトキシレラン、テトラメトキシ レラン、テトライソアロボキシシラン、テトラフェ ノキシシラン、メチルトリエドキシシラン、メチ ルトリメトキンシラン、ブチルトリエトキシシラン、 ン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジエ トキンシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジンラノール、メチルフェニルジエトキ シシラン等が挙げられる。

上記式(1)のオリゴエチレンオキシド携導体と式(II)の含金属化合物との反応は、無溶媒でまたは適当な溶媒中で、一般に約-50℃ないし約100℃間の温度、好ましくは窒温ないし約

その水の使用量は、一般に、式(1)のオリゴエチレンオキンド誘導体1モルに対して少なくとも
0.1当量であり、大温剰に用いることも可能で
ある。水は子め反応系内に抵加しておいてもよく
或いは反応を含水雰囲気中で実施することにより
反応の進行中に反応系内に吸収されるようにして
6よい。

上配反応に関して適宜用いられる有機海域としては、例えば、メタノール、エタノール、イソアロピルアルコール等のアルコール類: アモドンシン等のケトン類: ベンゼン・トルエン等の芳香族皮化水素類: ジェチルエーテル・テトラヒドロフラン等のエーテル類: クロロボルム・ジクロロメタン等のハロゲン化アルカン類等広い範囲から選ぶことができる。

以上に述べた式(I)のオリゴエチレンオキシ ド腺準体を式(II)の含金属化合物との反応によれば、その反応機構は正確にはわからないが、式 (II)のオリゴエチレンオキシド腺等体と式(II) の含金属化合物が酸、または塩基存在下水の共存 下に加水分解され、シランボリオールを経て脱水 個合しかつ三次元的に架橋し、PEOSが生成す るものと考えられる。また、生成するPEOSが 架橋構造を有することは、原料の構造およびPE OSがいかなる密集に対しても不符であることか ら独築できる。従って、生成するPEOSの構造 は、例えばM=ケイ素原子の場合、主に下配の骨 相を有すると考えられる。

-(Si-O): (Si-O): (CH;), (CH;), (CH;), (Si-O): (Si-O)

て使用される前記式(1)のオリゴエチレンオキ シド誘導体は、例えば下記反応式: CHi=CHCH;(OCH;CH;).OR+(R!):R*SiH

触数 (R')。R'Si(CH_e)。(OCH_eCH_e)。OR。 式中、Rはアルキル基またはアリル基を扱わ し;n、R'、R*及びR*は前記の意味を有

上記式(Ⅱ)のオリゴエチレンオキシド

に従い、式(II)のオリゴエチレンオキシドアリ ルエーテルを式(N)のヒドロシランと、触媒、 別えば塩化白金酸、クロロトリス(トリフェニル フォスフィン)ロジウム等の遊移金馬鬼または錯 **体をアソイソブチロニトリル等のラジカル発生剤** の存在下「その使用量は通常式(置)のオリゴエ チレンオキシドアリルエーテルに対し0.01~ 10モル%、特に0.1~1モル%の範囲が渡当 である」に、無溶媒でまたは適当な有機溶媒、例 えばペンセン、トルエン等の芳香族炭化水常系浴 塩: ジェチルエーテル、テトラヒドロフラン等の ーテル系音媒などの中で、約-50℃ないし約 100℃、好ましくは蜜温ないし約60℃の範囲 内の温度において反応させることにより製造する ことができる。上記反応において、式(N)のヒ ドロキシシランは式(皿)のオリゴエチレンオキ シドアリルエーテルに対し一級に1~5当量の割 合で使用するのが好適である。【本反応の詳細に ついては後記参考例参照。]

ウム塩等が挙げられる。これら支持塩は、 S製造の数に用いられる式(1)のオリゴエチレ ノオキシド鉄導体に含まれるCH.CH.O単位に CH.CH.O単位:支持塩(モル比)= 200:1~3:1の範囲で用いることができる が、特に50:1~3:1の範囲が好ましい。 また、本発明のPEOSは、進当な高沸点溶媒 の存在下で製造するか、または、製造後、高港点 溶媒に投すことにより、 その脚潤体を自己支持性 膜として得ることができる。高線点指媒としては トリオキサン・ジエチレング 例えばジオキサン ルジメチルエーテル コールジメチルエーテル、テトラエチレングリ ールジメチルエーテル等のエーテル系律謀:ア ロヒレンカーボナート、エチレンカーボナート等 の皮酸エステル類:ジメチルホルムアミド、ジメ トルフセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミ ド等のアミド類等を用いることができる 「器明の物理)

に活性なレドックス題を一切合ます。 煮合時に反応系内でイオンドーピングを行なうことにより、 高イオン伝導性の膜として得ることができる。 得られる膜は透明で、ゴム状弾性があるため、調光 がラス、BCDなどの関係電気化学素子用の電解 質として好適である。

以下、実施例および参考例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の疑問はこれら更 施例にのみ限定されるものではない。なお、Me はメチル基、Btはエチル基、Phはフェニル基 をされぞれ表わす。

参考例 1

可引起的基本的

CH = CHCH (OCH CH) . OCH CH = CH .

→ Me(EtO):SiCH,CH,CH,(OCH,CH,). OCH,CH,CH,Si(OEt),Me

ポリエチレングリコールジアリルエーテル(平 均分子量680; n=13)13.6 g(20 macl) のドルエン100 mを存在にジエトキシメチルシラ ン6.72 g(50 macl)、クロロロジウムトリ ス(トリフェニルホスフィン)20 mg(0.02 ■■ol)を加え、80℃で一晩復拝した。 秋田漁稲 後、得られた油状生成物をジエチルエーテル80 ■4に溶解し、少量のイオン交換機関(Asberlite CG-120(登録商標))、活性皮を加え、塑 温で約1時間損拌した。デ過、減圧漁締により、 ポリエチレングリコールピス[3-(ジエトキシ メチルシリル) アロピル] エーテル13、4gを 待た。収率71%(平均分子量950として)。 'H NMR(CDC1。) 8:0.4-0.8(m.Si CH。)、1:10(t. 工一7 Hz. CH。 CH。)、1:10(t. 工一7 Hz. CH。

СН.О) 8.2-4,0 (m.: С.Н.СН. СН.О); 3.58 (в. ОС<u>Н</u>.С<u>Н</u>.

IR (mest) 2280、1106、948ce-1 多考例 2

Сн.=снсн.(осн.сн.).осн.сн.сн.

Me(BtO), SiCH, CH, CH, (OCH, CH,),
OCH, CH, CH, Si(OEt), Me

ジエチレングリコールジアリルエーテル3.7

2.9(2.0.0 maol)のトルエン5.0 ml 溶液にジェトキシメチルシラン6.7g(5.0 maol)、クロロロジウムトリス(トリフェニルホスフィン)
2.0 mp (-0.0.2 maol)を加え、8.0 でで一晩慣样した。独圧過額後、得られた海状生成物をジェチルエーテル1.0 0 mlに溶解し、少量のイオン交換機関(Asberlite CG-1.2.0)、活性炎を加え、富温で約1時間慢性した。評過、親圧濃額によりジェチレングリコールピス[3-(ジェトキシメチルシリル)プロピル]エーテル7.9 0 m を特た。収率8.7%。

'H NMR(CDC 1.3) 6: 0.3 (6.8 H).

0.6-1.3 (m, 2 H). 1.42 (t.

1-7 Hz. 12 H). 1.8-2.0 (m,
4 H). 3.8-3.0 (m, 4 H). 4.80

(4. 1-7 Hz. 8 H).

IR (mest): 2980. 2940. 2885. 1.258. 1.1666. 1.105. 1.076. 952. 824. 7.96. 7.65 ***

13 考例 3

CH: = CHCH:(OCH:CH:),OCH:CH=CH: → Pb(MeO);SiCH:CH:CH:(OCH:CH:), OCH:CH:CH:Si(OMe):Pb

テトラエチレングリコールジアリルエーテル 1. 37. (5:0 0 001) にソクロロフェニルシ ラン1: 77 7 (12.0 mol) 、塩化白金酸 (0~1Mイソプロピルアルコール溶液) 0.1 at(0% 0 1 anol)を加え、富温で一時間 50 でで一晩祝拝した。得られた他状生成物をジエチ ルエーテル50ml、ヘキサン50mlに溶解し、メ クノール5ml、トリエナルアミン5mlを加え、室 温で5時間世拝した。析出したアミン塩を3別し **う液を減圧濃額した。得られた油状生成物を再び** ジエチルエーテル50mlに推解し少量のイオン交 換樹脂 (Amberlite CG-120)、活性災化 加え、富温で約1時間批拌した。沪遠、紋圧油箱 によりテトラエチレングリコールピス[3-(ジ メトキシフェニルシリル) アロヒル] エーテル 2.20 0を得た。収率72%.

H NMR (CDC1.) 6; 0.7-1.7 (m; 8 H)

3:2-4:2 (m; 32 H) 7.2-7.8 (m

IR (mest): 2950, 2890, 1189, 1120, 1086, 813, 740, 702 em - 1.

ポリエチレングリコールジアリルエーデル(平 均分子量680: n = 13)3.40g(5.0 mmol) のドルエン20ml 溶液にメドキシジメチルシラン 1.35g(15.0 mmol): 塩化白金酸(1M イソプロビルアルコール溶液0.1ml.0.01 mmol)を加え、室温で一晩機件した。終圧濃細後、 得られた油状生成物をジェチルエーテル50mlに 溶解し、メグソール5ml、トリエチルアミン5ml を加え、室温で5時間撹拌した。折出したアミン 塩を3別し、3液を減圧濃縮した。得られた油状

のトリクロロシラン1.52=1(15. の混合物に氷冷下塩化白金酸(0.1 M イソア ロピルアルコール雑液) O. 1 mg (O. 0 1 mmol を加え、水冷下1時間、室温で18時間提押した。 減圧透離後、得られた抽状生成物をジェチルエ・ デル80mlに溶解し、少量のイオン交換機能 (Amberlite C G - 1 2 0) 。活性散を加え、 富温で約1時間撹拌した。以下、多寿例4と同様 にしてポリエチレングリコールビス(3・(トリエ トキンシリル) プロヒル] エーテル3. 30を得 た。取率7:1% (平均分子量9-20として)。 H NMR (CD C 1.) 8 : 0.8-2.0 (m . CH CH.CH.S. (18. OM.) 8.k-3.7 (m, CH,O). 1 R (nest) : 2950. 2880. 1460 1 3 5 3 1 1 9 2 1 0 9 0 . 9 5 0 . 8 2 6 . 7 8 8

参考例 6

CH.=CHCH.(OCH.CH.),OMe

Me(EtO).SICH.CH.CH.(OCH.CH.),OMe

生成物を再びジェチルエーテル 1 0 0 mgに溶解し 少量のイオン交換個額(Amberlite C.G.-120) 活性皮を加え、富温で約 1 時間複拌した。 ろ過、 減圧透縮によりボリエチレング リコールビス[3-(メトキンジメチルシリル) プロビル] エーテル 3 2 2 mgを得た。収率 7 5 % (平均分子量 8 6 0 として)。

CH. = CHCH. (OCH. CH.). OCH. CH = CH.

カ分子量 6 8 0; n = 1 3) 3 . 4:g(5 . 0 mol)

テトラエチレングリコールアリルメチルエーテル4.96g(20mool)のトルエン100ml箱 彼にジエトキシメチルシラン3.36g(2:5mool)、クロロロジウムトリス(トリフェニルホスフィン) 10mg(0:0:1mool)を加え、80℃で一晩屋 押した。複類を独圧演績後、独圧蒸留によりテト ラエチレングリコール[3-(ジエトキシメチル シリル)プロビルコメチルエーテル6:72gを 得た。収率88%。

bp: 1 5 0 C/0. 1 ...

H NMR(CDC),) & .0 11 (s . 3 H),

0.3-0.9 (m . 2 H) 1.40 (t

J=7 Hz 8 H) 1.4-1.9 (m,

2 H) .3.33 (s 3 H) 3.35-4.1
(m, 22 H),

IR (mest): 2890.1256.1107 1080.949.826.799. 767.00 **奥施例** 1 (1) (1) (1)

Me(EtO), SICH, CH, CH, (OCH, CH,).

OCH.CH.CH.Si(OEt).Me + Si(OEt), 奥拉例 2-22

PEOS . DEC SOLUTION NO PERSONAL PROPERTY OF THE PERSON NAMED AND PROPERTY OF THE PERSON NAMED AND

参考例1で得たポリエチレングリコールビス [3-(ジェトキシメチルシリル)プロピル] (デェーテル (平均分子量 9.5 0; n - 1.3) 474 mg (0 . 5 mm ols) . テトラエトキンシラン2 1 mg (O. 1 mol)、過塩素酸リチウム38mg(O. 7 1 anol)をアセトン1 0 mgに溶解し、濃燥酸2 海を加えた。この溶液を底面 4 cm× 4 cmのテフロ ン製の器(水準器を用い底面を水平に保った)に 往ざ、全体をシャーレーで覆った。シャー 溶媒が自然展発するよう、床面との間に若干の離 間をあけた。このものを室温で3日間放置するこ とにより均一なゴム状無色透明膜を得た。この膜 をさらに3日間富温で真空乾燥し、より弾性の大 さいゴム状無色透明膜を得た。

得られた限の物性値

引張り強政: 7.9 kg/cm1 破断時体び: 25%

参考例1~5で得たポリエチレングリコ ス (3-シリルプロヒル) エーテル [1]を用い 実施例1と同様にしてPEOS膜を作成した。試 窓の量、反応条件、および得られた膜のイオン伝 導度等を下配表-1にまとめて示す。

12年以上宣传展出海集员用解心公安长松

的祖子佛理教育等在集集工工具被動物

文则是不可能的基础在20

小人。 異當 納爾斯斯的語

[at 10] . 被对相连接。

(2)
(11) (2] 0: Li.'' (1) 5: 1 10: [1), 5: 1 10: [1), 5: 1 20: [0E1), 5: 1 20: [0E1)
(1), (2) 0 Li. (1), (2) 0 Li. (1), (1), (2) 1 (1), (2), (3), (4), (4), (4), (4), (4), (4), (4), (4
(1), (2) 0 Li. (1), (2) 0 Li. (1), (1), (2) 1 (1), (2), (3), (4), (4), (4), (4), (4), (4), (4), (4
(1), (2) 0 Li. (1), (2) 0 Li. (1), (1), (2) 1 (1), (2), (3), (4), (4), (4), (4), (4), (4), (4), (4
(0.00 (0.00)) (0.00 (0.00)) (0.00 (0.00)) (0.00 (0.00))
EU. EU. EU. EU. (OEU). (OEU). (OEU). (OH). (OH).
E 1). E 1). E 1). (O E 1).
7 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
13
7 5 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8
C . N N N N N N N N N N N N N N N N N N
PSEOMO 4 (R.), R.S. MACELO 1, S. MACELO
2 Me(E(O); Si 13 Me; Me; Me; Me(E(O); Si 13 Me; Me; Me; Me(E(O); Si 13 Me;
()
13 12 11 12 0 8 7 0 5 4 3 2 18 18

		** ***	, 4. ,		~ * * * *		4 ; !	• •			*, *;
- ()	- 5				٠.		· .				٠. ٠
1.7	2	7		•		٠,				2 - 34	
v .	- KS	.	-	-	b :	ъ.	b	٠.	6		247 .
		0.32×10-1	0.17×10-*	0.06×10-	0.32×10-1	0.42×10-	0.35×10-	=	0.03×10-		
		.x	X:	X	.×	. x ·	: X	×	×	: H	2 .
10.1				8			10	٠	on i		r. 2
7 14		03	-	Ō,	ິຕ	-	00	-	6	9 !!	1 1
	ומו	_	<u>ٿ</u>	_:	·	<u> </u>	-	-	-	11.4	
4.	-		•	~		್.		~~,	~		
. 6 4		2.7		• • • • •		See and the		·/	1.	3 .3	6 5 .3
				٠,٠		0.00	. i i i i	• •			
		4 14	18.			کی د	43° S			A .	
	37.77			7	3.		1		400	-	7.4.
3719	2.0	37.25			100			* * * * *	O' 55		
				٠.	la	1	:				
100	الوثانية		0, 1	• .	78.	1:4		4 23		140	5.
	-		-	'	·-·	_	-	_			
			••	•••				12.	1		(A 1).
ತಿಗಳ ಚ	0	.0	•	•		•	.0	.	60	11.0	100
						. 64)		. 1)	ا في الا	21.	14.5
17.13		N 113				.: :		11.00			
	[1]:[2] 0: Lin (a(S/m, 250)	Le i	٠, "	٠.					- ••		3
. 5 5	: N	T		٠.	4	11:23	:	·•		1	
	ت ا	l ". "		100	· · ·						9.75
	l	_	_	-	-	-		_	•	- →.	
14:5	-				1100.	•••			••		. 5
	1	~	10	In.	~~	, vo	· 10	NO.	1 0	w.	
	I -				٠.			٠:		100	1. 15
	, –	20.00					. :	. 22		3 1	4.253
- : -	1 .	· · ·	٠.						•		
- 7	1.17							47.4		_	
10.4	18		64	.,:	S. 13			₽. i. v.	: .:	ەخرە	
2.2	- 6	A	! -	'n.	~ ~		, am	£	700		
		- 1	٠	• •	- 2:	· [2]		/ <u>_</u> :		. 🖂	
		ı ــــــــــــــــــــــــــــــــــــ	.Ž.	-	_			-		. ^	Seed .
	1 25			•	1	· ·	-			, •	
25	1	. ₩:	ы.	ω.	. ₩	=	61	- ₩	ω.	_	
. I	1 (4	F = :									
金属的				~	_		110	. 0	\sim		15.3
		0.	Ο,	0	. 0	Ŋ.	0	0	0	Ω.	1
	1	5	9	9	9	S.	9	9	9	S	Ye:
	Ţ	0.15	9	31.0	.0	fer S	9	9	0)!	e.S	Ne:
18		S i (0	0)!8	S:(0	3 (0	MeaS	s (o	Si(OBt)	S I (0	Xe.S	
R.		s i (o	3:(0	\$10	Si(OEI).	MesS	Si(OEt).	8:(0	SI(OE)	Me. S	
成職		8 S i (0	3 3:(0	9 - 51(0	3 Si(O	3 Mes S	0)18 1	2 81(0	S:(0	3 Me. Si(OE1)	
ン伝達	n (2)	0) i S - 81	13 \$1(0	13 -51(0	03	13 Me. S	0)18	2 Si(0	0)1S-2	13 Me. S	
本ン伝統		18 81(0	2	2	03	13 Me. Si (OEt)	0)!8	~	••		市 清水
「よン伝導」		i 18 S i (o	2	2	03	13 Mes S	0)18 1	~	••		唐 老
ムネン伝導品		Si 18 Si(0	2	2	03	13 Me. S	o):s 1 is	~	••		か きるま
のイオン伝導品	Sin):s 18 si(o	2	2	03	i 13 Mes S	0)18 1 18:	~	••		· 李·
スクイオン伝導品	Si n	0):S: 18 S:(O	2	2	03	S.i 13 Mer.S	0):81 18:(0	~	••		は事物をある
気のイオン伝導的	R'Si n	0):S: 18 Si(0	2	2	03	S.i 13 Me.S	0): 81 (0	~	••		作はる事
の気のイギン伝導品	R'Si n	10)'S: 18 Si(0)	2	2	03), S.i 13 Me.S	0):81 (0	~	••		作者の東京
50歳のイギン内等日).R'Si n	E10)Si 18 Si(0	2	2	03	O).S.i 13 Me.S	0):S 1 18:(0	~	••		は 本の東山東 海
田〇蔵のイギン内禅田	.').R'Si n	(EtO)Si 18 Si(O	2	2	03	e0).Si 13 Me.S	0):S (S:(O.M)	~	••		はないであるという
SEO概のイネン伝導	R.).R.Si n	e, (Eto),Si 18 Si(O	2	2	03	feo), S. 13 Me. S	0):S 1 (S:(0)	~	••		· 一次の東京を 海に
PSEO気のイネン伝統	(R.), R.S. n	Me.(Eto)'Si 18 Si(O	2	2	03	(Meo), S. 13 Me. S	0)18 1 18:(0.M)4	~	••		· 東京東京と海に
PSEO気のイギン伝染品	(R.), R'Si n	Me.(Eto)Si 18 Si(O	2	Me(E(O);Si 13 Si(O	03	(KeO), S. 13 Me. S	P&(M.O), SI (SI(O	~	••		· 東京東京 海に大
· PSEO気のイネン伝導B	(R.), R.S. n.		2	2	03	(MeO), S. 13 Mez S	Pi(M.O), S! (Si(0	~	••		海 為軍長 海巴丁
1. PSEO版の4.4ン伝導B	A (R.), R'Si n'	Me.(EtO)Si 18 Si(O	2	2	03	(WeO), S.i 13 MerS	P1(N.O).SI 4 SI(O	Me(EtO):Si 2 Si(O	••		八年 大学 東京大学 はない はない
1. PSE0気のイネン伝導B	(M. (R.), R.S. n.	(We. (EtO)Si 18 Si(0	2	2	03	8 (NeO), S.i 13 Me.S	9- Pi(M.O).Si 4 Si(O	~	••		· 東京衛山大海に大阪
- 1. PSEO気の4米ン伝達B	## (R.), R.S. n	14 Me.(Eto)Si 18 Si(0	15 - Me(E(O):Si 13 SI(O	2	03	18 (MeO), S.1 13 Mez S	19 - Pi(M.O).SI 4 SI(O	~	21 Me(BtO) St 2 S1(0	22 Me(Rio).Si. 13 Me.Si	はないできないとなっています。
表―1:PSEO数のイメン伝導的	東 (R.). R.Si n	14 Me. (EtO),Si 18 Si(0	2	2	03	18 (MeO), S.1 13 Mea S	19 Pi(M.O); SI 4 SI(O	~	••		人事 常成的 海北 一次
第一1: PSEO製のイネン京等展(数を)	東田田 (R.), R.S. n	14 Me.(E10),Si 18 Si(0	2	2	03	18 (NeO), S.1 13 Mes.S	0):S: (0):S: (0)	~	••		一本の本のと 神に でから
株-1: PSE0気のイネン伝導B	東路班 (R.), R.S. n.	14 Me.(EtO)Si 18 Si(O	2	2	03	18 (MeO), S. 13 Mes.S.	19 Pi(M.O):SI (Si(O	~	••		以軍 等人者 医外外 等人 的第三人称形式
表一1. PSEO気のイネン伝導品	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	14 Me.(EtO)Si 18 Si(O	2	2	03	18 (MeO), S.1 13 -Mez.S	19 Pi(W.O), SI 4 SI(O	~	••		以作 · 教育 · 教

wa. Tan 日本產品 実施例 23

william is a

Me(EtO).SiCH.CH.CH.(OCH.CH.).

OMe + Si(OEt)。 → PEOS

参方例 6 で得たテトラエチレングリコール

[3-(ジエトキシメチルシリル) プロピル] メ

チルエーチル3 8 2 mg (1 O mmol)、テトラエ
トキシシラン 2 1 0 mg (1 O mmol)、過塩素酸
リチウム 2 1 mg (0 2 mmol) をアセトン10 ml
に溶解し、過塩酸 2 滴を加えた。以下、実施例 1
と同様にしてゴム状態色透明膜を得た。

得られた膜の物性値

イオン伝導度:σ=0.61×10-1S·cm-1(25℃)

引張り強度: 2.8 kg/cm²

破断時伸び:23%

奥施例 24

参考例1で得たポリエチレングリコールビス [3-(ジエトキシメチルシリル) プロビル] エーテル(平均分子量950:n=13)474 ag(0:5 mol)、ジメチルジエトキシンラン 15ag(0:1 mol)、テトラエチレングリコー ルジメチルエーテル(TG)0.1g、過塩素散リ チウム0.1gをアセドン10mgに溶解し、過塩 散2滴を加えた。以下、実施例1と同様にして TGを保持したPEOS膜(*0:6g)を自立性 調として特た。

得られた腹の物性値

イオン伝導度: d = 0.52×10-55 - cm-(25℃) 引張り強度: 5.6 km/cm*

確 断 申 伊 2 7 %

夹值例 25-32

実施例24と同一の条件下、TGの量の分別なる関を作製した。TGの保持量とテイオン伝導度を下配表-2に示す。

表一2、TG合有PEOS膜のイオン伝導度

:	実	191	T	G Ø €	有量	1.0	Ø (s /		25°C)
>	. 2	5	全動的	4.34	0	is je		.09×		
		7	r Villa J	10	0			.56×		
•		8		12			1	.6 ×	10-	• :
:	1. 3	9		14 16	0	ANGER ANGER		.8`×		
		1		20				.3 ×		
	1 9	2	40	24	0	. 4.70°	- 2	.7 ×	10-	•

「PEOS膜に対する重量%

李考明 7

実施例2で得たPBOS限をプロビレンカーボナート(PC)に室温で一晩侵した、得られた節調体をお紙に挟み、五酸化リン存在下、デシケーター中で約30分間放置した。このようにして得た額は、初めに用いた膜の260%の重量を示し

イオン伝導度: σ=8.8×10⁻⁴S · ••⁻¹ (素温) 参参例 8

実施例22で特たPBOS版を、過塩素酸リチウム (メクノール溶液、1モルノ1) に没援し、 重温で一味放棄した。この原を3日間真空乾燥することにより、イオン伝導性を有するPBOS版を得た。

実施例して得た固体電解質を用い、電管PB(アルシアンブルー) および蒸着 PO を対向権とした た透過型 BC Dセルを作成した (第1 図 参照) 。 このセルを用い、PBを作用権として+1 0 から - 1. 0 Vで着消色を行なった。このセルの 佐谷速度(電気量の半減期セン・)は以下のとお りであった。

消色時: ti/1=1...6.8

着色時: trizi= 2.18

4. 図面の簡単な説明

第1因は参考例19で用いた透明型BDCセルの新国団である。

PEOSの膜厚:100μm

PBの電着量:8ミリクローン/cm

· PB、WO.の反応回程: 2 cm× 2 cm

1:ガラス

2:170(インジウムチンオキシド) 電極

3: 電着PB (アルシアンブルー)

4:実施例1で得たPEOS

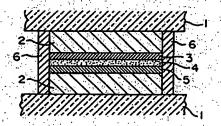
5: WO。(酸化タングステン)

6 · 2 - N

出 類 人 財団法人 相模中央化学研究所

1、理 人 并理士 小田島 平

四 并理士 江 角 学



第1回